

EL CARBONAT DE CALCI: MOLT MÉS QUE UN *FILLER*

AUTORS:

ORIOL GÜELL

S.T. Ensenyament, CQC. Grup BioPhysChem, Universitat de Barcelona

FRANCESC MAS

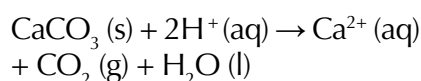
Grup BioPhysChem, Universitat de Barcelona



El carbonat de calci és un dels compostos químics més emprats, més útils i més versàtils coneguts per l'home. La seva fórmula és CaCO_3 , té una aparença de pols blanca, no fa olor i és molt poc soluble en aigua i molt soluble en àcids. És la sal de calci més abundant a la naturalesa, a més d'ésser el component principal de les roques; representa el 15% dels sediments i de les roques sedimentàries de la Terra, i el 4% de l'escorça terrestre amb diferents formes i graus de puresa. Les plantes i els animals el necessiten per viure i poder formar els seus esquelets. L'ésser humà l'ha transformat en un producte bàsic en el seu desenvolupament industrial, mèdic, etc.; tant és així que gairebé tots els productes que ens envolten en la nostra vida quotidiana en contenen.

El carbonat de calci conté un 55,3% d'òxid de calci i un 44,7% de diòxid de carboni. Desglossat en els elements que el componen, conté un 12% de carboni, un 40,04% de calci i un 47,95% d'oxigen. La seva massa molecular és de 100,0869 g/mol i s'identifica amb el número CAS 471-34-1 (Fig. 1).

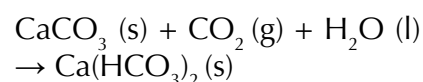
El carbonat de calci reacciona amb àcids, alliberant diòxid de carboni:



Quan s'escalfa per sobre dels 825 °C allibera diòxid de carboni per formar òxid de calci. La reacció és exotèrmica i té una entalpia de reacció de 178 kJ/mol:



El carbonat de calci reacciona amb aigua saturada amb diòxid de carboni per formar el bicarbonat de calci soluble:



Aquesta darrera reacció és molt important a la naturalesa, és la causa de l'erosió del carbonat de les roques, que dona forma a les caveres, i endureix l'aigua de moltes regions.

OBTENCIÓ INDUSTRIAL DEL CARBONAT DE CALCI

Fent ús de la terminologia del món industrial, el carbonat de calci es coneix en el mercat internacional dels minerals industrials com un producte obtingut de la molta fina i

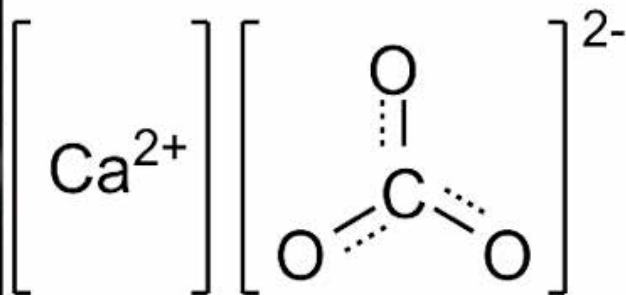


Figura 1. Esquerra: mostra de carbonat de calci. Dreta: estructura del carbonat de calci [1]

la micronització de pedres calcàries extremadament pures amb més del 98,5% de contingut en carbonat de calci.

L'Associació de Productors de Calcita Polvoritzada dels Estats Units (PLA) les defineix com un producte procedent de la molta de calcita amb una puresa mínima del 97% i una mida de gra inferior a 45 mm.

Ambdues, en terminologia anglosaxona, es denominen *Ground Calcium Carbonate* (GCC), en contraposició amb el carbonat càlcic artificial o sintètic, que s'anomena *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC).

Per obtenir el GCC se segueixen els processos següents:

- Molta, micronització i tractament superficial. Uns molins redueixen encara més la mida del gra del carbonat de calci fins a la seva polvorització. A vegades es recobreixen amb tractaments a base d'estearats pensats per millorar la hidrofugació i la dispersió del GCC en cada medi emprat.
 - Classificació, envàs i embalatge. El producte obtingut es separa segons la mida i la granulometria desitjades. Les diferents qualitats se separen per mida mínima i màxima. També es té en compte l'homogeneïtat de les partícules, buscant una distribució granulomètrica el més monodispersa possible.
- Les diferents distribucions venen determinades per les necessitats tècniques de cada

aplicació industrial, i el preu de cada tipus depèn directament de la mida i la granulometria i del tractament superficial afegit o no.

L'obtenció del PCC s'elabora per precipitació a partir d'òxid de calci i aigua per formar hidròxid de calci, un procés anomenat *slaking* en anglès. Posteriorment, s'afegeix diòxid de carboni per precipitar el PCC. El producte resultant és molt pur i pot tenir una àmplia varietat de formes i mides, molt més petites que el GCC. Així mateix, s'aconsegueixen distribucions granulomètriques monodisperses amb propietats òptiques molt específiques.

PRODUCCIÓ ESTATAL, EUROPEA I INTERNACIONAL DEL GCC

La principal zona de producció del GCC a Espanya

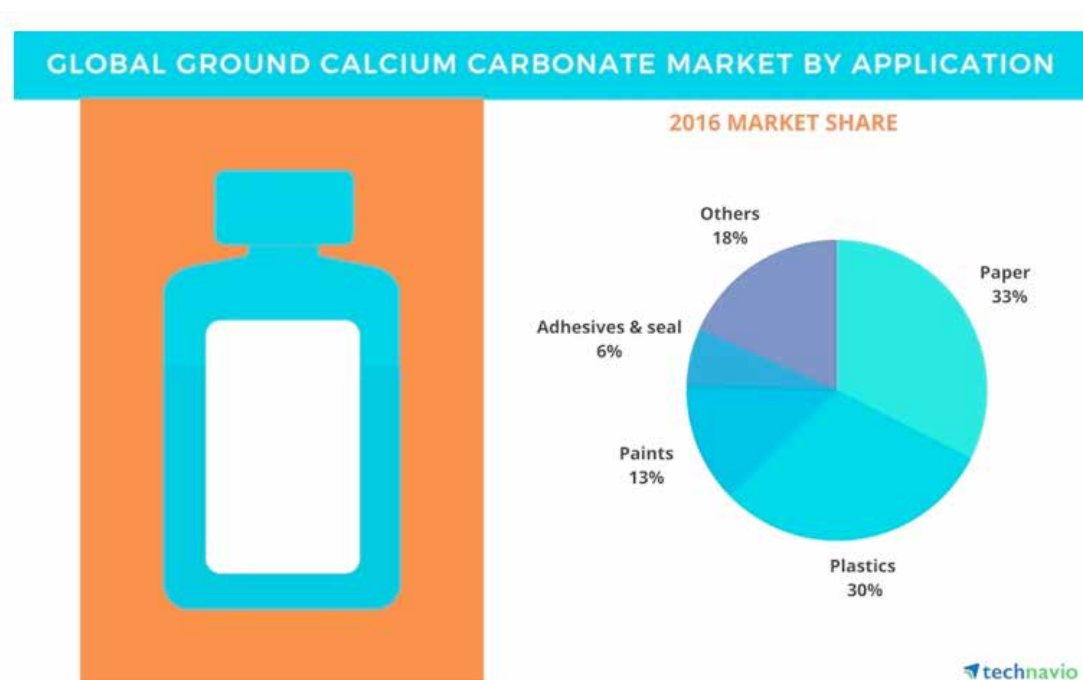


Figura 2. Quotes de mercat del carbonat de calci segons cada aplicació [7].

és Catalunya. Les explotacions mineres es troben al nord de la província de Tarragona, al Baix Penedès, a la zona limitada entre el Vendrell, Bellvei, Castellet i la Gornal i l'Arboç del Penedès.

Les explotacions estan controlades per les empreses multinacionals Omya Clariana [2] i Reverté [3], que en lideren la producció nacional i també el desenvolupament tecnològic, sobretot en noves tècniques d'ultramicronitjació, en què el GCC competeix en propietats amb el PCC. A part de l'àrea del Baix Penedès, existeixen altres regions on també es treballa amb el GCC a mans de petites empreses i productores regionals. Estan localitzades a Barcelona, Andalusia, Castelló, Girona, Madrid, Cantàbria, Albacete i Guipúscoa.

En el panorama de la resta d'Europa, a part de les ja esmentades, destaquen també la danesa Faxe Kalk, la francesa Provençale —amb seu a Perpinyà— i la italiana Mineraria Sacilese.

A Amèrica del Nord, el mercat és gegantí. Unes 30 companyies cobreixen aquest mercat, algunes d'elles amb més d'un milió de tones anuals de producció. Les més importants són multinacionals de multiminerals com Imerys [4], J. M. Hubber Corporation, Minerals Technologies, Mississippi Lime Company i les companyies dependents del grup Plüss Staufer (Steep Rock Resources, Industrial Fillers, Omya i Columbia River Carbonates) [5].

MERCAT GLOBAL DEL CARBONAT DE CALCI

Segons Global Industry Analysts, Inc. (GIA) [6], el mercat global del carbonat de calci, que inclou el GCC i el PCC, arribarà als 100 milions de tones l'any 2020.

Les previsions de futur de la majoria d'estudis auguren un creixement dels productes ultramicronitjats per aplicacions com el paper i els plàstics, per sobre de les altres aplicacions. Actualment, la indústria que consumeix més quantitat d'aquest compost químic és la del paper (superior al 30%), seguida de la dels plàstics (superior al 25%), la de les pintures (superior al 10%), la dels adhesius (superior al 5%) i, finalment, la de la construcció i la resta d'aplicacions fins el 25% (vegeu la Figura 2).

APLICACIONS INDUSTRIALS MÉS IMPORTANTS DEL CARBONAT DE CALCI I SIGNIFICAT DE LA PARAULA FILLER

Les indústries del paper, els plàstics, les pintures, els recobriments, les ceràmiques, els ciments, etc., fan servir el GCC com a material de rebliment. El seu nom més habitual per a aquest ús és l'anglicisme *filler*, que, tal com indica el seu nom, fa referència a allò que s'utilitza per carregar, emplenar, farcir, cobrir, empastar o massillar. Però és important recalcar que és un material de rebliment funcional necessari més que no pas un rebliment a seques, ja que millora propietats essencials pel bon funcionament del producte a elaborar.

El desenvolupament tecnològic continuat del producte ha donat noves solucions tecnològiques que l'han transformat en un producte industrial estructural i bàsic. Tot i aprofitant l'acurat cost que té, dona molt bones sinergies en molts aspectes tècnics dels productes elaborats, aportant i millorant propietats com la blancor i propietats dielèctriques, entre d'altres.

El carbonat de calci, tant el GCC com el PCC, competeix avantatjosament amb altres minerals, emprats com a *fillers* pel seu valor de cost tècnic global, com la sílice micronitzada, el talc, el caolí, el sulfat de bari i la mica, entre d'altres.

Molta de la recerca actual treballa per millorar l'ultramiconització de les partícules i, d'aquesta manera, buscar noves aplicacions.

PAPER PER IMPRESSIÓ I ESCRITURA

El GCC és el farciment funcional que presenta millor cost tècnic, valorant-ne el preu, el volum i les propietats aportades al paper. Es fa servir, sobretot, en les varietats més fines del paper, especialment per les seves propietats hidròfobes en competència amb el caolí o el talc, entre d'altres.

La indústria paperera i les pintures també fan servir el GCC en forma de *slurry* —fent servir un anglicisme—, que són solucions líquides i viscoses que contenen un percentual elevat de GCC. Per fer-lo, primer, cal humectar les partícules de GCC, dispersar-les i, després, fer ús de dispersants específics per estabilitzar la dispersió.

Un cop s'aplica al paper, el GCC queda retingut dins de l'estructura amb l'ajuda de sistemes de retenció sintètics o naturals, cosa que fa estalviar la quantitat de fibra vegetal a utilitzar. Les partícules de GCC creen una base porosa al full de paper, que ajuda que l'aigua s'alliberi ràpidament. Aquesta propietat s'aprofita per a la fabricació de paper humit, en què s'aconsegueix una deshidratació més

ràpida en totes les seccions de conformat i premsats del paper, tot reduint els costos i la velocitat de producció.

Sumat a tot això, el GCC permet optimitzar les propietats superficials com l'opacitat, la brillantor, la blancor, l'absorció de la tinta i la suavitat del paper. De cara al seu ús en impressores, aquestes qualitats milloren la qualitat de la impressió.

El GCC també optimitza les propietats estructurals com l'estabilitat dimensional i la consistència reològica de la pasta. Això permet evitar deformacions i augmenta el pes, el gruix i la resistència a la deformació en premsa *offset*, entre d'altres.

Cal remarcar que, dins del sector del paper, també es fa servir el PCC en algunes aplicacions.

Les perspectives de creixement del mercat del paper són bones sobretot en aplicacions d'embalatge i consum de paper tissú, i del paper seda per a restaurants de servei ràpid, cadenes d'alimentació i begudes i altres establiments associats. Aquestes instal·lacions prefereixen paper com a tovalloles d'un sol ús, ja que no s'han de rentar i eliminen la necessitat de mà d'obra, a més són més higièniques que els seus homòlegs de tela convencionals. Això impulsarà la demanda de GCC, i també de PCC, en els propers anys.

PLÀSTICS I CAUTXÚS

El segon mercat més important del carbonat de calci és el dels plàstics i els cautxús. Així com el de la indústria paperera, aquest també és el que presenta millors perspectives de creixement.

El carbonat de calci emprat és el material de rebliment més usat en plàstics i se'n valora la puresa, la mida de partícula, el color, la dispersió i fins un llarguíssim etcètera de propietats.

Com en altres aplicacions, és el *filler* amb més bona relació de preu, volum i cost tècnic. Es pot utilitzar en major o menor quantitat en quasi tots els polímers, no només com a rebliment, sinó que en algunes aplicacions s'usa de forma estructural com, per exemple, en cables elèctrics de PVC flexible on les seves propietats dielèctriques són molt valorades.

Moltes aplicacions es valoren en funció de la quantitat màxima de carbonat de calci que podem admetre sense crear problemes tècnics i operatius. És fàcil veure, per exemple, fórmules de cable per aïllament en què el carbonat de calci és l'element més emprat, per sobre del polímer i del plastificant.

Els seus beneficis són moltíssims comparats amb els inconvenients. Pel que fa als beneficis, cal destacar que:

- Millora la velocitat d'extrusió i minimitza el *swelling*, un anglicisme que fa referència a l'inflament quan el material surt de la filera. Dosificat amb la mesura justa i seleccionant correctament la mida i el tractament superficial, es pot controlar la viscoelasticitat del compost plàstic fos a la sortida de les extrusores, optimitzant-ne el refredament i el calibratge, fins a l'acabat final de les peces, de manera que permet fer-ho tot reduint les tensions. Tot això fa que es pugui aconseguir una velocitat d'extrusió òptima.
- Millora l'estabilitat dimensional del producte acabat eliminant tensions longitudinals i transversals.
- Millora la rigidesa i augmenta la resistència tèrmica dels productes acabats.
- Fent servir la quantitat, la mida i el tractament superficial idonis, no afecta les propietats mecàniques del producte, sinó que les pot millorar. Fins i tot, les versions ultramicronitzades amb tractaments superficials les augmenten fins a una determinada dosificació. Aquesta característica s'utilitza en marcs de finestra i tubs de pressió de PVC rígid, a tall d'exemple.
- Permet optimitzar tant la brillantor com l'aspecte mat. L'equilibri entre el procés i la dosificació és bàsic per obtenir un resultat òptim.

- Millora propietats superficials, com pot ser el *blocking* o adherència, fet que permet que els materials no quedin adherits, per exemple.

Quant als inconvenients, cal destacar que:

- Cal evitar dosificar-lo en productes que siguin àcids o puguin contenir àcids, per raons òbvies.
- Si les condicions de temperatura de treball són molt baixes, i sobretot en polímers rígids, cal emprar dosificacions petites.
- No és aconsellable utilitzar-lo si el producte s'ha de sotmetre a altes abrasions. És clar que, si el que es pretén és que el material no aguantí l'abrasió, el carbonat de calci és un molt bon candidat. Un exemple d'això és l'ús que se'n fa en les gomes d'esborrar.

D'altra banda, cal esmentar les moltes aplicacions tècniques que té, com ara:

- films i làmines;
- fibres, teixits tèxtils i *nonwovens*, que són un tipus de teles que no estan teixides;
- tubs i mànegues;
- cables;
- terres i membranes, i
- perfils per a finestres i perfils tècnics.

Així mateix, el carbonat de calci s'empra en tot tipus de polímers termoplàstics, cautxús, termostables, elastòmers, fibres i compòsits.

PINTURES, RECOBRIMENTS I TINTES

El carbonat de calci, tant el GCC com el PCC, en les seves varietats més fines, s'ha consolidat com el principal extensor funcional en pintures i recobriments, car permet millorar el rendiment de la pintura. També algunes indústries treballen a partir de l'*slurry*, com fan en el sector del paper.

La relació de preu, volum i cost tècnic quan s'aplica el carbonat de calci és excel·lent; es fa servir sobretot per millorar el nivell de brillantor i la viscoelasticitat de la pintura. A més a més, permet reduir la densitat de la pintura en relació amb el diòxid de titani i el sulfat de bari, i, d'aquesta manera, s'aconsegueix una

pintura més lleugera. Cal esmentar, també, els beneficis següents:

Permet el control reològic i de viscositat, tot optimitzant la dispersió, la resistència a la tensió i l'estabilització del pH.

Optimitza el control de la coloració, la brillantor, l'opacitat i la resistència a la intempèrie.

Els tipus de carbonat de calci ultrafins i modificats proporcionen propietats especials en recobriments decoratius que permeten optimitzar i reduir l'ús del diòxid de titani, que té un cost molt més alt.

L'aparició i l'ús de noves versions de copolímers i terpolímers amb tractament superficial d'anhídrid maleic

han fet que l'ús dels fillers hagi crescut exponencialment.

REFERÈNCIES

1. https://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_carbonate
2. <https://www.omya.com>
3. <http://www.reverteminerals.com>
4. <https://www.imerys.com>
5. <http://www.igme.es/PanoramaMinero/Historico/2012/CARBONATOCALCICO12.pdf>
6. http://www.strategyr.com/MarketResearch/Calcium_Carbonate_Market_Trends.asp
7. https://www.technavio.com/report/global-ground-calcium-carbonate-market?utm_source=t4&utm_medium=bw&utm_campaign=businesswire

Nos importa el futuro

tell me more
carbuos.com



¡Síguenos en redes sociales!



Crecer • Conservar • Cuidar

SOSTENIBILIDAD

Porque mejorar el futuro depende de nosotros,
de lo que hacemos en el presente.



**CARBUOS
METALICOS**
Grupo Air Products